

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04184452
PUBLICATION DATE : 01-07-92

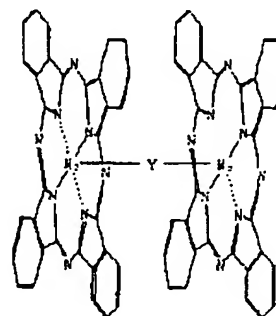
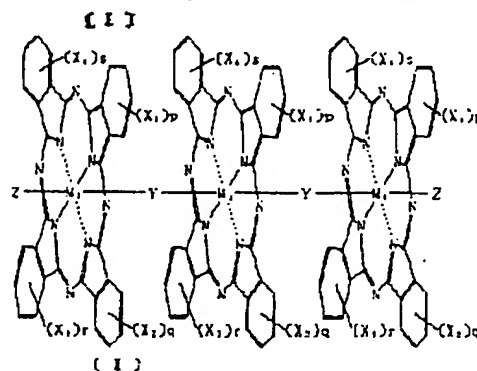
APPLICATION DATE : 20-11-90
APPLICATION NUMBER : 02315643

APPLICANT : KONICA CORP;

INVENTOR : SUZUKI TOMOKO;

INT.CL. : G03G 5/06 // C09B 67/50

TITLE : COATING LIQUID



ABSTRACT : PURPOSE: To improve a preservable property by incorporating titanyl phthalocyanine having a peak at a specific Bragg angle in X-ray diffraction spectra and a specific multilayered type phthalocyanine deriv. into the above coating liquid.

CONSTITUTION: The multilayered type phthalocyanine deriv. expressed by formula I or II is incorporated into the titanyl phthalocyanine having the peak at $27.2 \pm 0.2^\circ$ of the Bragg angle 2θ in one diffraction pattern to the characteristic X-ray (1.541°) of the $\text{CuK}\alpha$ ray, more preferably the titanyl phthalocyanine dispersion having the peaks at $9.5 \pm 0.2^\circ$, $24.1 \pm 0.2^\circ$ and $27.2 \pm 0.2^\circ$ of the Bragg angle 2θ . In the formulas I, II, M_1 denotes a quadrivalent metal atom; M_2 denotes a trivalent metal atom; X_1 to X_4 denote a hydrogen atom, etc.; Y denotes an oxygen atom or sulfur atom; Z denotes a residual org. group; p, q, r, s denote an integer from 0 to 4; n denotes an integer ≥ 0 . The preservable property is improved in this way.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-184452

⑤ Int.Cl.⁵

G 03 G 5/06
// C 09 B 67/50

識別記号

3 7 1

庁内整理番号

8305-2H

Z

7306-4H

⑬ 公開 平成4年(1992)7月1日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 塗布液

⑯ 特 願 平2-315643

⑰ 出 願 平2(1990)11月20日

⑱ 発 明 者	伊 丹	明 彦	東京都日野市さくら町1番地	コニカ株式会社内
⑱ 発 明 者	木 下	昭	東京都日野市さくら町1番地	コニカ株式会社内
⑱ 発 明 者	渡 邊	一 雅	東京都日野市さくら町1番地	コニカ株式会社内
⑱ 発 明 者	鈴 木	友 子	東京都日野市さくら町1番地	コニカ株式会社内
⑲ 出 願 人	コニカ株式会社			東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

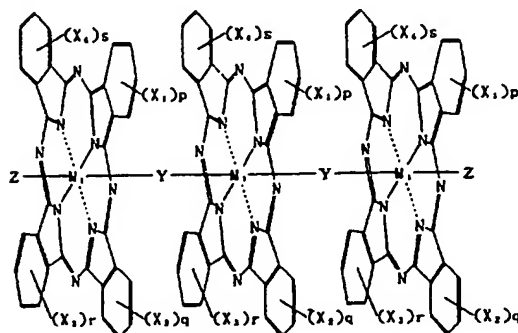
1. 発明の名称

塗 布 液

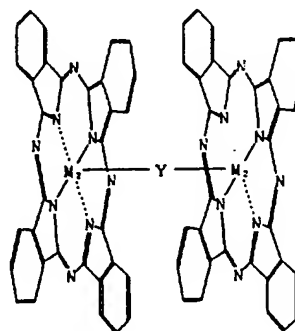
2. 特許請求の範囲

(1) X線回折スペクトルにおいて、Cu K α 線(波長1.541Å)のブラッグ角2 θ の27.2 \pm 0.2°にピークを有するチタニルフタロシアニンと、下記一般式(I)又は一般式(II)で表される多層型フタロシアニン誘導体含有することを特徴とする塗布液。

一般式(I)



一般式(II)



(式中、M₁は4価の金属原子、M₂は3価の金属原子を表し、X₁~X₁₀は水素原子、ハロゲン原子又は置換、無置換の脱記7種の基：アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、アミノ基又は複素環基を表し、Yは酸素原子もしくは硫黄原子を表し、Zは有機残基を表す。又、p、q、r、sは0~4の整数を、nは0以上の整数を表す。)

(2) 前記請求項1に記載の塗布液を塗布するこ

とによって得られる電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特定の結晶型をもつチタニルフタロシアニンと多層型フタロシアニン誘導体を含有する塗布膜に関する。

(従来技術)

近年、光導電性の材料の研究が盛んに行われており、電子写真感光体をはじめとして太陽電池、イメージセンサなどの光電変換素子として応用されている。従来、これらの光導電性材料には主として無機系の材料が用いられてきた。例えば、電子写真感光体においては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電材料を主成分とする感光層を設けた無機感光体が広く使用されてきた。

しかしながら、このような無機感光体は複写機等の電子写真感光体として要求される光感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等の特性において必ずしも満足できるものではなかった。例えば、セレンは熱や指紋の汚れ等によって結晶化するために電

い範囲で選択できるもので任意の特性を得やすく、そのため高感度、高耐久性の優れた有機感光体が得られることが期待されている。

このような機能分離型の電子写真感光体のキャリア発生物質及びキャリア輸送物質として種々の有機化合物が提案されているが、特にキャリア発生物質は感光体の基本的な特性を支配する重要な機能を担っている。そのキャリア発生物質としてはこれまでジプロモアンススロンに代表される多環キノン化合物、ピリリウム化合物及びピリリウム化合物の共晶結体、スクエアリウム化合物、フタロシアニン化合物、アゾ化合物などの光導電性物質が実用化されてきた。

又、一般にキャリア発生物質の塗布は、有機溶媒に分散あるいは溶解して塗布する方法が用いられるので、良好な電子写真感光体を得るためにはキャリア発生物質の良好な分散性及び高い分散安定性が要求される。

更に電子写真感光体により高い感度を与える高いキャリア発生効率をもつキャリア発生物質も必

ず電子写真感光体としての特性が劣化しやすい。

又、硫化カドミウムを用いた電子写真感光体は耐湿性、耐久性に劣り、又、酸化亜鉛を用いた電子写真感光体も耐久性に問題がある。

更に近年、環境問題が特に重要視されているがセレン、硫化カドミウムの電子写真感光体は毒性の点で製造上、取扱上の制約が大きいという欠点を有している。

このような無機光導電性物質の欠点を改善するために、種々の有機光導電性物質が注目されるようになり電子写真感光体の感光層等を使用することが試みられ、近年活発に研究が行われている。例えば特公昭50-10496号にはポリビニルカルbazolとトリニトロフルオレノンを含む感光層を有する有機感光体が記載されている。しかし、この感光体は感度及び耐久性において十分なものではない。そのため、キャリア発生機能とキャリア輸送機能を異なる物質に個別に分担させた機能分離型の電子写真感光体が開発された。

このような電子写真感光体においては材料を広

要である。この点について近年、フタロシアニン化合物は優れた光導電材料として注目され、活発に研究が行われている。

フタロシアニン化合物は、中心金属の種類や結晶型の違いによりスペクトルや光導電性などの各種物性が変化することが知られている。例えば、銅フタロシアニンには α 、 β 、 γ 、 ϵ 型の結晶型が存在し、これらの結晶型が異なることにより電子写真特性に大きな差があることが報告されている(澤田学、「染料と薬品」、24(6)、122(1979))。

又特に近年、チタニルフタロシアニンが注目されているが、チタニルフタロシアニンについてもA、B、C、Y型と呼ばれる4つの主な結晶型が報告されている。

しかしながら特開昭62-67094号記載のA型、特開昭61-239248号記載のB型、特開昭62-256865号記載のC型チタニルフタロシアニンは電子写真感度や耐久性等の点で未だ不十分な点がある。

最近発表されたY型チタニルフタロシアニン(山下等、Japan Hardcopy '89、E P 26(1989))

は高感度であるが、その特性を十分に発揮させ、かつ安定に生産するためには分散液の調製技術が重要である。

〔発明の目的〕

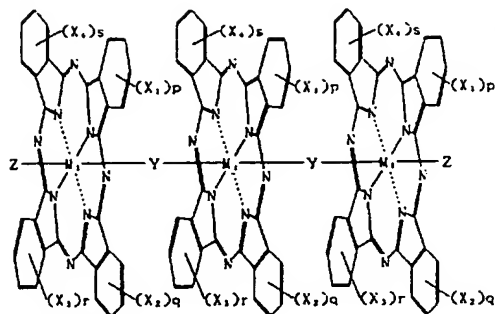
本発明の目的は、上記問題点を克服した耐久性に優れた塗布液及びこれを塗布した電子写真感光体を提供することにある。

〔発明の構成及び作用効果〕

本発明の上記の目的は、Cu K α 線の特性X線（波長1.541Å）に対する1回折パターンにおいてブラッグ角 2θ の $27.2 \pm 0.2^\circ$ にピークを有するチタニルフタロシアニン、望ましくはブラッグ角 2θ の $9.5 \pm 0.2^\circ$ 、 $24.1 \pm 0.2^\circ$ 、 $27.2 \pm 0.2^\circ$ にピークを有するチタニルフタロシアニン分散液に下記一般式〔I〕又は一般式〔II〕で表される多層型フタロシアニン誘導体を含有させることによって達成することができる。

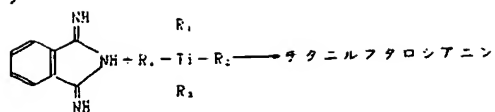
以下余白

一般式〔I〕



特開平 4-184452 (4)

(2)



式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は脱離基を表す。

上記のようにして得られたチタニルフタロシアニンは次に示すような処理を行うことにより、本発明に用いられる結晶型に変換することができる。

例えば任意の結晶型のチタニルフタロシアニンを濃硫酸に溶解し、その硫酸溶液を水にあげて析出した結晶を濾取する。この操作によりチタニルフタロシアニンはアモルファス状態に変換される。

次いでこのアモルファスのチタニルフタロシアニンを水分の存在下、特定の有機溶媒で処理することによって本発明に用いられる結晶型を得ることができる。しかしながら、結晶変換の方法はこのような方法に限定されるものではない。

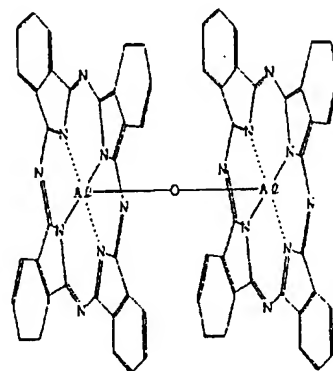
次に一般式 (I) 又は一般式 (II) で与えられる本発明に用いられる多層型フタロシアニン誘導体はフタロシアニン環が複数つながった構造を有

している。これは中心金属の価数によりその型が決定され、4 価の金属原子では一般式 (I) 型で、3 価の金属原子では一般式 (II) で与えられる。

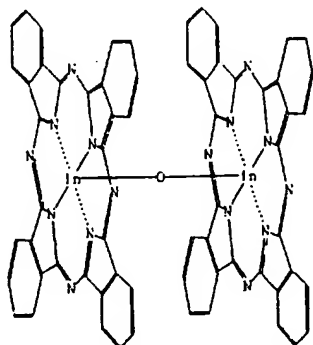
4 価の金属原子は特に限定されないが例えばチタン、ジルコニウム、バナジウム、鉛、マンガン、珪素、ゲルマニウムなどが挙げられる。又 3 価の金属原子も特に限定されないが例えばアルミニウム、ガリウム、インジウムなどが挙げられる。

多層型フタロシアニン誘導体の代表的なものの構造を次に示す。

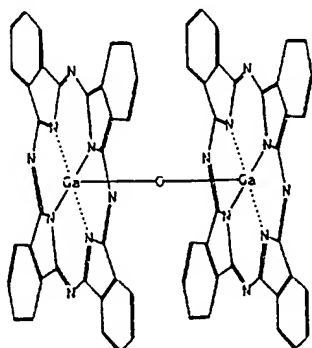
(1)



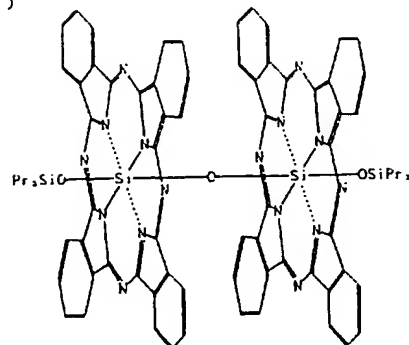
(2)



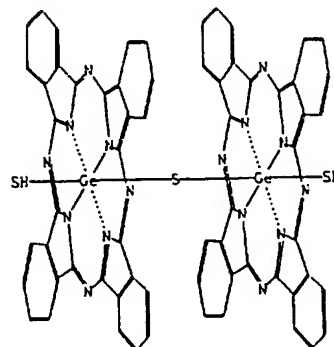
(3)

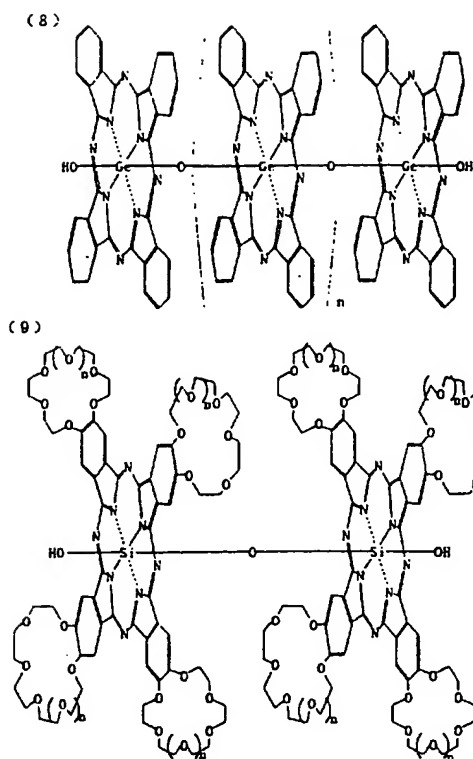
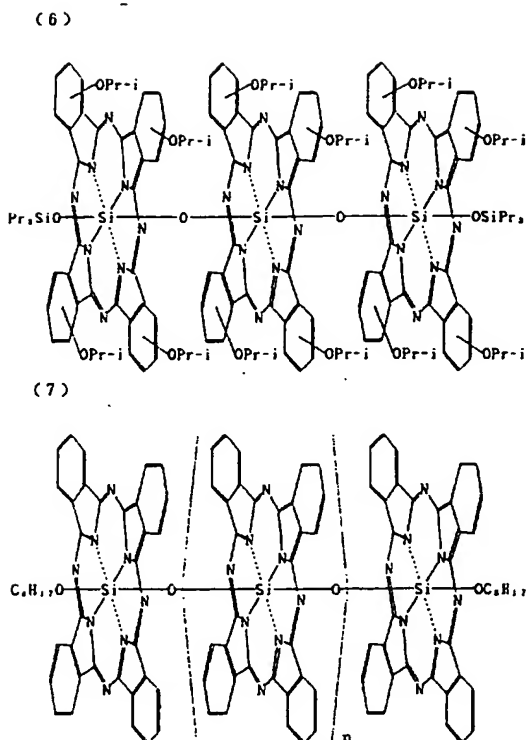


(4)



(5)





これらの多層型フタロシアニン誘導体の合成は、モザー及びトーマス著の「フタロシアニン化合物」に記載されている公知の方法により達成される。例えば α -フタロニトリルあるいは1,3-ジイミノイソインドリンと金属塩化物を α -クロルナフタレン等の不活性溶媒中で反応させることにより得られる金属フタロシアニンの塩化物にアシッドベース処理などの適当な処理を行うことによって得られるヒドロキシ置換体を脱水縮合することによって得ることができる。

本発明の特定の結晶型のチタニルフタロシアニン塗布液に多層型フタロシアニン誘導体を含有させる方法はいくつか考えられるが、例えばそれぞれの化合物を固体状態で混合してもよいし、チタニルフタロシアニンの分散液中に多層型フタロシアニン誘導体を添加する方法でもよい。

又、それぞれのフタロシアニンをアシッドベース処理等で一旦均一な溶解状態とし、混晶又は錯体を形成させた後、分散してもよい。又用途に応じては例えば同一素子中などではそれぞれが

異なった層中に含有されていてもかまわない。

しかしながら含有させる方法はこれらの方法に限定されるものではない。

又、チタニルフタロシアニンに対する多層型フタロシアニン誘導体を含有させる割合は通常0.0001%以上100%以下であり、望ましくは0.001%以上50%以下、更に望ましくは0.01%以上20%以下である。

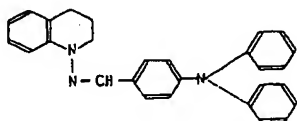
本発明の塗布液及び本発明の塗布液を塗布して得られる電子写真感光体は上記のフタロシアニンのほかに他の光導電性物質を併用してもよい。他の光導電性物質としては、本発明に用いられるチタニルフタロシアニンとは結晶型において異なるA、B、C、アモルファス及びAB混合型などのチタニルフタロシアニン、その他のフタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、その他ポルフィリン誘導体、アゾ化合物、ジプロモアンスアンスロンに代表される多環キノン化合物、ビリリウム化合物及びビリリウム化合物の共晶錯体、スクエアリウム化合物等が挙げられる。

次に本発明の塗布膜を塗布することによって得られる電子写真感光体はキャリア輸送物質を併用してもよい。

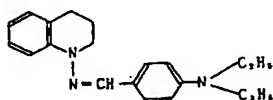
キャリア輸送物質としては種々のものが使用できるが、代表的なものとして例えばオキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イミダゾール等に代表される含窒素複素環核及びその縮合環核を有する化合物、ポリアリールアルカン系の化合物、ピラズリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリアリールアミン系化合物、スチリル系化合物、ポリス（ビス）スチリル系化合物、スチリルトリフェニルアミン系化合物、 β -フェニルスチリルトリフェニルアミン系化合物、グタジエン系化合物、ヘキサトリエン系化合物、カルバゾール系化合物、縮合多環系化合物等が挙げられる。

これらのキャリア輸送物質の具体例としては例えば特開昭 61-107356号等に記載のキャリア輸送物質を挙げることができるが、特に代表的なものの構造を次に示す。

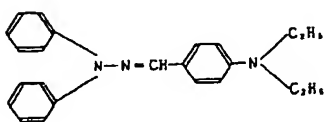
(5)



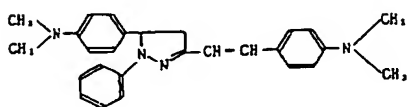
(6)



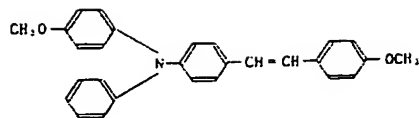
(7)



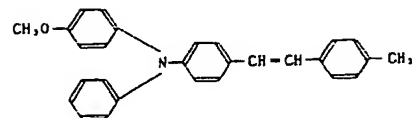
(8)



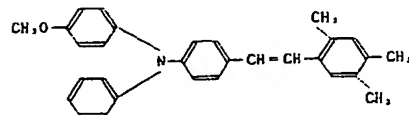
(1)



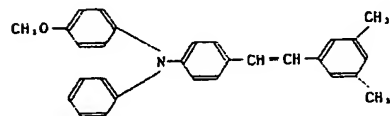
(2)



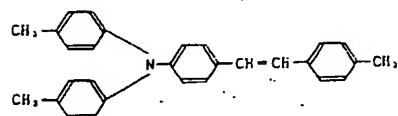
(3)



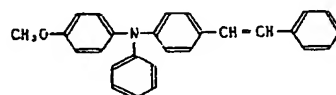
(4)



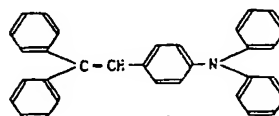
(9)



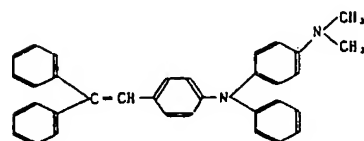
(10)



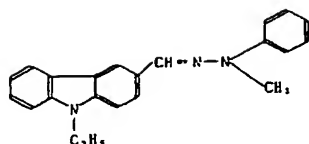
(11)



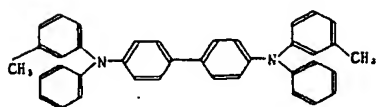
(12)



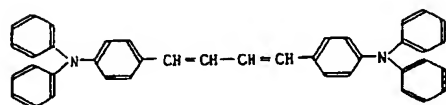
(13)



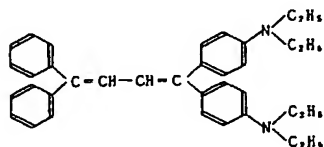
(14)



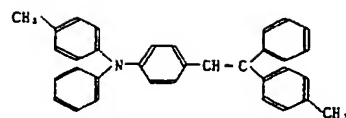
(15)



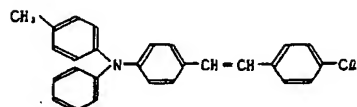
(16)



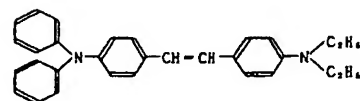
(17)



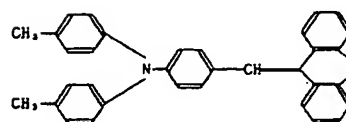
(18)



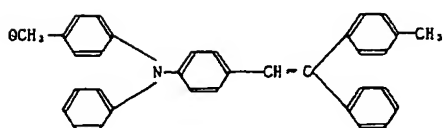
(19)



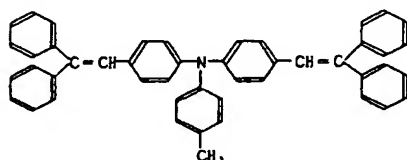
(20)



(21)



(22)



感光体の構成層は種々の形態が知られている。

本発明の感光体はそれらのいずれの形態もとるが、積層型もしくは分散型の機能分離型感光体とするのが望ましい。この場合、通常は第1図から第6図のような構成となる。第1図に示す層構成は、導電性支持体1上にキャリア発生層2を形成し、これにキャリア輸送層3を積層して感光層4を形成したものである。第2図はこれらのキャリア発生層2とキャリア輸送層3を逆にした感光

層4'を形成したものであり、第3図は第1図の層構成の感光層4と導電性支持体1の間に中間層5を設けたものである。第5図の層構成はキャリア発生物質6とキャリア輸送物質7を含有する感光層4''を形成したものであり、第6図はこのような感光層4''と導電性支持体1との間に中間層5を設けたものである。第1図から第6図の構成において、最表層にはさらに保護層を設けることができる。

感光層の形成においてはキャリア発生物質或はキャリア輸送物質を単独でもしくはバインダや添加剤とともに溶解させた溶液を塗布する方法が有効である。

しかし、一般にキャリア発生物質の溶解度は低いため、そのような場合キャリア発生物質を超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ホモミキサ等の分散装置を用いて適当な分散媒中に微粒子分散させた液を塗布する方法が有効となる。この場合、バインダや添加剤は分散液中に添加して用いられるのが通常である。

感光層の形成に使用される溶剤或は分散媒としては広く任意のものを用いることができる。

例えば、ブチルアミン、エチレンジアミン、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-*n*-ブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、アセトフェノン、クロロホルム、ジクロルメタン、ジクロルエタン、トリクロルエタン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。

キャリア発生層もしくはキャリア輸送層の形成にバインダを用いる場合に、このバインダとして任意のものを選ぶことができるが、特に疎水性でかつフィルム形成能を有する高分子重合体が望ましい。このような重合体としては例えば次のものを挙げることができるが、これらに限定されるも

ポリアミド

エポキシ樹脂

フェノール樹脂

塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体

塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体

バインダに対するキャリア発生物質の割合は10～600wt%が望ましく、更には、50～400wt%とするのが望ましい。バインダに対するキャリア輸送物質の割合は10～500wt%とするのが望ましい。キャリア発生層の厚さは0.01～20μmとされるが、さらには0.05～5μmが好ましい。キャリア輸送層の厚みは1～100μmであるが、さらには5～30μmが好ましい。

上記感光層には感度の向上や残留電位の減少、或は反復使用時の疲労低減等を目的として電子受容物質を含有させることができる。このような電子受容性物質としては例えば、無水琥珀酸、無水マレイン酸、ジブロム無水琥珀酸、無水フタル酸、

のではない。

ポリカーボネート

ポリカーボネート2樹脂

アクリル樹脂

メタクリル樹脂

ポリ塩化ビニル

ポリ塩化ビニリデン

ポリステレン

スチレン-ブタジエン共重合体

ポリ酢酸ビニル

ポリビニルホルマール

ポリビニルブチラール

ポリビニルアセタール

ポリビニルカルバゾール

スチレン-アルキッド樹脂

シリコーン樹脂

シリコーン-アルキッド樹脂

シリコーン-ブチラール樹脂

ポリエステル

ポリウレタン

テトラクロル無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、*o*-ジニトロベンゼン、*m*-ジニトロベンゼン、1,3,5-トリニトロベンゼン、*p*-ニトロベンゾニトリル、ピクリルクロライド、キノックロロイミド、クロラニル、ブロマニル、ジクロルジシアノ-*p*-ベンゾキノン、アントラキノン、ジニトロアントラキノン、9-フルオレニリデンマロノジニトリル、ポリニトロ-9-フルオレニリデンマロノジニトリル、ピクリン酸、*o*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、5-ニトロサリチル酸、3,5-ジニトロサリチル酸、フタル酸、メリット酸、その他の電子親和力の大きい化合物を挙げることができる。電子受容性物質の添加割合はキャリア発生物質の重量100に対して0.01～200が望ましく、更には0.1～100が好ましい。

又、上記感光層中には保存性、耐久性、耐環境

依存性を向上させる目的で酸化防止剤や光安定剤等の劣化防止剤を含有させることができる。そのような目的に用いられる化合物としては例えばトコフェロール等のクロマノール誘導体及びそのエーテル化合物もしくはエステル化合物、ポリアリールアルカン化合物、ハイドロキノン誘導体及びそのモノ及びジエーテル化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、ホスホン酸エステル、亜リン酸エステル、フェニレンジアミン誘導体、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダードアミン化合物などが有効である。特に有効な化合物の具体例としては「IRGANOX 1010」、「IRGANOX 565」(チバ・ガイギー社製)、「スミライザー BHT」、「スミライザー WDP」(住友化学工業社製)等のヒンダードフェノール化合物、「サノール LS-2626」、「サノール LS-622LD」(三共社製)等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

中間層、保護層等に用いられるバインダとして

他をはじめとする光発電材料として用いられた場合は、エネルギー変換効率の高いものを得ることができる。

このような素子を作成する場合には例えば本発明の第7図のチタニルフタロシアニンと多層型フタロシアニン誘導体を適当な溶媒中に分散し、必要に応じてバインダ、キャリア輸送物質、増感剤、耐久性向上剤等を加えて電極上に塗布することによって光電変換層を形成し、更にその上に電極層を設けることによって光電変換セルとすることができる。あるいは又、光電変換層と電極との間にn型半導体層もしくはp型半導体層を設けて、光電変換層との間にp-n接合を形成させた素子としてもよい。

各層の間及び電極との間には接着性の向上のためもしくは接合領域の改良のために中間層を設けることができる。又変換効率の向上を目的として光電変換層に隣接したキャリア移動層を設け、キャリア再結合を防止させる方法も有効である。又セルの作成にあたっての分散媒、バインダ、キャリア

は、上記のキャリア発生層及びキャリア輸送層用に挙げたものを用いることができるが、そのほかにナイロン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酢共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸共重合体等のエチレン系樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体等が有効である。又、メラミン、エポキシ、イソシアネート等の熱硬化或は化学的硬化を利用した硬化型のバインダを用いることができる。

導電性支持体としては金属板、金属ドラムが用いられる他、導電性ポリマーや酸化インジウム等の導電性化合物、もしくはアルミニウム、パラジウム等の金属の薄層を塗布、蒸着、ラミネート等の手段により紙やプラスチックフィルム等の基体の上に設けてなるものを用いることができる。

又、本発明の塗布液を塗布して得られる光導電性組成物は光キャリアの生成効率が高いため、光センサや光記録材料として用いられた場合、非常に高感度のものを得ることができる。更に太陽電

ア輸送物質、電子受容性化合物等は電子写真感光体作成に用いられるものと同様のものを用いることができる。

[実施例]

実施例 1-1

本発明のブラッグ角 2θ の 27.2° にピークを有する第7図に示したチタニルフタロシアニン1部、多層型フタロシアニン誘導体(1)0.01部及びバインダ樹脂としてシリコン樹脂(「KR-5240、15%キシレン、ブタノール希釈」信越化学社製)1部、分散媒としてメチルエチルケトン100部をサンドミルを用いて分散し、分散液を得た。これをアルミニウムを蒸着したポリエステルベース上にワイヤーバーを用いて塗布して膜厚 $0.2\mu\text{m}$ のキャリア発生層を形成した。

次いで、キャリア輸送物質(1)1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロン Z 200」(三菱瓦斯化学社製)1.3部及び微量のシリコンオイル「KF-54」(信越化学社製)を1,2-ジクロロエタン10部に溶解した液をブレード塗布機を用いて塗布、乾燥の後、

膜厚20 μ mのキャリア輸送層を形成した。このようにして得られた感光体をサンプル1とする。

実施例1-2

実施例1-1で得られた分散液を60℃にて1ヵ月間暗所で放置した後、実施例1-1と同様に感光体を作成した。これをサンプル1'とする。

実施例2-1

実施例1-1において、多層型フタロシアニン誘導体(1)の代わりに多層型フタロシアニン誘導体(4)を用いたほかは全く同様にして感光体を作成した。これをサンプル2とする。

実施例2-2

実施例2-1で得られた分散液を実施例1-2と同様1ヵ月間放置した後、感光体を作成した。これをサンプル2'とする。

実施例3-1

実施例1-1において、多層型フタロシアニン誘導体(1)を0.01部用いる代わりに0.05部用いた他は実施例1-1と同様にして感光体を作成した。これをサンプル3とする。

比較例1-1で得られた分散液を実施例1-2と同様1ヵ月間放置した後、感光体を作成した。これを比較例サンプル(1')とする。

評価1

以上のようにして得られたサンプルは、ベーパーライザEPA-8100(川口電気社製)を用いて以下のような評価を行った。まず、-80 μ Aの条件で5秒間のコロナ帯電を行い、帯電直後の表面電位 V_a 及び5秒間放置後の表面電位 V_i を求め、続いて表面照度が2(lux)となるような露光を行い、表面電位を1/2 V_i とするのに必要な露光量 $E\%$ 、表面電位を-600Vから-100Vまで低下させるのに必要な露光量 $E_{100/600}$ を求めた。

又、 $D = 100(V_a - V_i) / V_a(\%)$ の式より暗減衰率Dを求めた。結果を表1に示した。

以下空白



実施例3-2

実施例3-1で得られた分散液を実施例1-2と同様1ヵ月間放置した後、感光体を作成した。これをサンプル3'とする。

実施例4-1

実施例1-1において、第7図に示したチタニルフタロシアニンを用いる代わりに第11図に示したチタニルフタロシアニンを用い、キャリア輸送物質(1)を用いる代わりにキャリア輸送物質(22)を用いたほかは全く同様にして感光体を作成した。これをサンプル4とする。

実施例4-2

実施例4-1で得られた分散液を実施例1-2と同様1ヵ月間放置した後、感光体を作成した。これをサンプル4'とする。

比較例1-1

実施例1-1において多層型フタロシアニン誘導体(1)を用いない他は全く同様にして感光体を作成した。これを比較サンプル(1)とする。

比較例1-2

表 1

サンプル名	V_a (V)	V_i (V)	D (%)	$E\%$ (lux·sec)	$E_{100/600}$ (lux·sec)
サンプル1	-1175	-950	19.1	0.35	0.42
サンプル1'	-1170	-940	19.7	0.37	0.44
サンプル2	-1155	-925	19.9	0.35	0.40
サンプル2'	-1155	-920	20.3	0.37	0.41
サンプル3	-1085	-870	19.8	0.36	0.43
サンプル3'	-1065	-846	20.7	0.38	0.44
サンプル4	-1180	-960	18.6	0.33	0.39
サンプル4'	-1180	-955	19.1	0.33	0.40
比較サンプル(1)	-1185	-965	18.6	0.33	0.39
比較サンプル(1')	-1080	-780	27.8	0.47	0.62

以上の結果から、本発明の塗布液は優れた液保存性を示すことが判った。

実施例5

アルミニウムドラム上に、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体「エスレック MF-10」(清水化学社製)からなる厚さ0.1 μ mの中間層を形成した。一方、本発明に用いられる第7図のチタニルフタロシアニン1部及び多層型フタロ

シアニン誘導体(1)0.01部をボールミル粉碎した後、ポリカーボネート樹脂「バンライト L-1250」3部、モノクロルベンゼン15部、1,2-ジクロルエタン35部の液を加えて分散を行った。得られた分散液に、更にキャリア輸送物質(1)2部を添加して、先の中間層の上に浸漬塗布法により塗布、乾燥して、厚さ20 μ mの感光層を形成した。このようにして得られた感光体をサンプル5とする。

又、実施例1-2と同様に得られた分散液を1か月間放置した後、同様にして感光体を作成した。これをサンプル5'とする。

比較例 2

実施例5において多層型フタロシアニン誘導体(1)を用いない他は全く同様にして感光体を作成した。これを比較サンプル(2)とし、この感光体を1か月間放置した後作成した感光体を比較サンプル(2')とする。

こうして得られたサンプルを、帯電極性をプラス極性とした他は評価1と同様にして評価した。結果を表2に示した。

1.5%と高い値を示した。

〔発明の効果〕

本発明の塗布液は優れた液保存性を示すため、長期間塗布液の性能を劣化させることなく保存することができる。又本発明の塗布液を塗布して得られる電子写真感光体は塗布液が劣化しないことから製造上安定でありかつ高い感度を保つことができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図～第6図は本発明の感光体の層構成の具体例を示した各断面図である。

- 1…導電性支持体
- 2…キャリア発生層
- 3…キャリア輸送層
- 4, 4', 4''…感光層
- 5…中間層

第7図～第11図は本発明に用いられるチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトル図である。

出願人 コニカ株式会社

表 2

サンプル名	V _a (V)	V _i (V)	D (%)	E ₁ (lux·sec)	E ₂ (lux·sec)
サンプル5	1230	980	20.3	0.48	0.58
サンプル5'	1215	955	21.4	0.51	0.67
比較サンプル (2)	1305	1045	19.9	0.42	0.55
比較サンプル (2')	1220	890	27.0	0.49	0.73

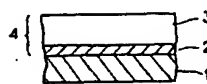
本発明の塗布液はプラス帯電の評価においても良好な液保存性を示した。

実施例 6

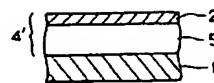
本発明に用いられる第7図のチタニルフタロシアニン2g、及び多層型フタロシアニン誘導体0.02gとシリコーン樹脂(「KR-5240、15%キシレン、ブタノール溶液」信越化学社製)30gを2-プロパノール50ml中でサンドミルを用いて分散し、これをアルミニウムを蒸着したガラスプレート上にスピナーで塗布して厚さ0.5 μ mとし、その上に金電極を蒸着して本発明のセルを得た。

このようにして得られたセルの光電変換効率は

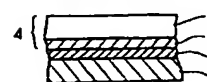
第 1 図



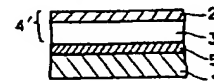
第 2 図



第 3 図



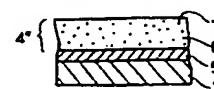
第 4 図



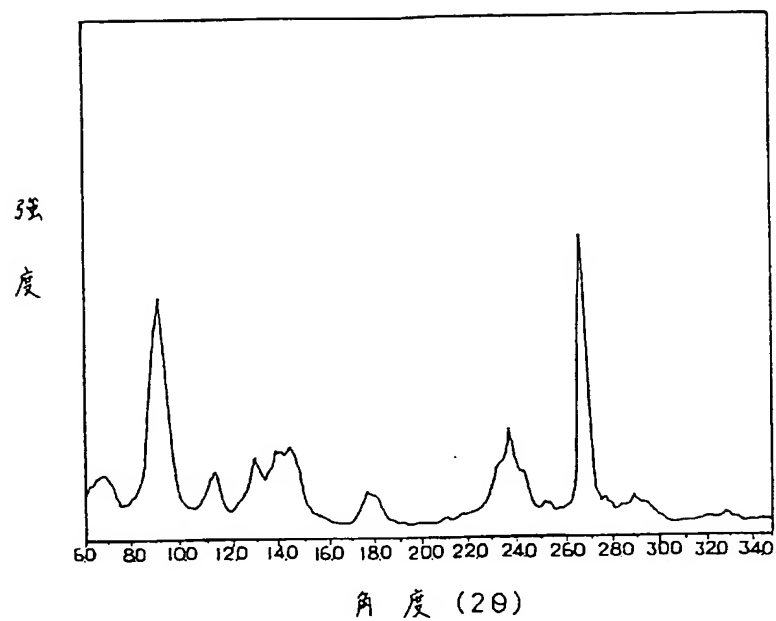
第 5 図



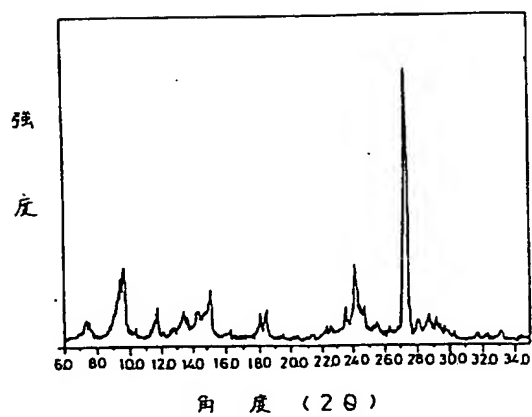
第 6 図



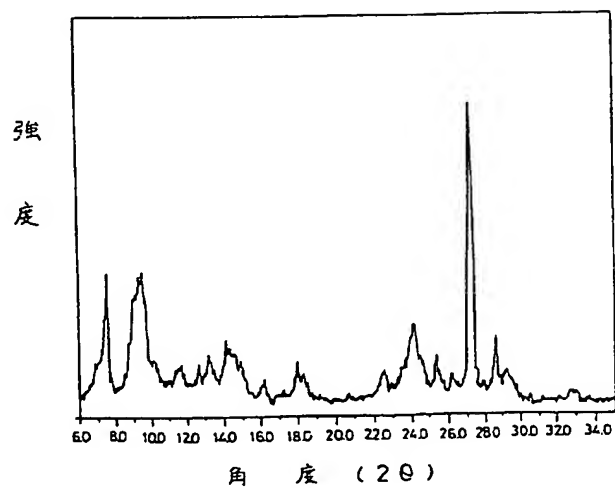
第 7 図



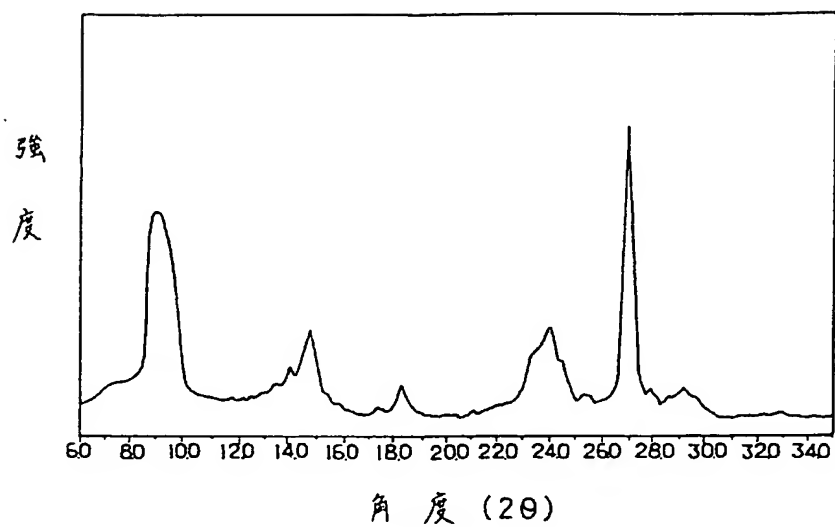
第 8 図



第 10 図



第 9 図



第 11 図

